

EPOXY RESIN COMPOSITION AND PREPREG**Publication number:** JP7053673**Publication date:** 1995-02-28**Inventor:** GOTO KAZUYA; SHIRAISHI YOSHINOBU**Applicant:** MITSUBISHI RAYON CO**Classification:**

- International: C08G59/40; C08J5/24; C08K5/13; C08K5/21;
C08K7/02; C08L63/00; C08G59/00; C08J5/24;
C08K5/00; C08K7/00; C08L63/00; (IPC1-7):
C08G59/40; C08J5/24; C08K5/13; C08K5/21; C08K7/02;
C08L63/00

- European:**Application number:** JP19930193712 19930804**Priority number(s):** JP19930193712 19930804; JP19930137593 19930608**Report a data error here****Abstract of JP7053673**

PURPOSE: To obtain the subject composition, having sufficient stability at ambient temperature and moderate tack and drapeability, curable at a relatively low temperature and useful as aircraft, etc., by using an epoxy resin, a bisphenolic compound and specific plural curing agents in combination.

CONSTITUTION: This resin composition is composed of (A) 100 pts.wt. epoxy resin, (B) 5-100 pts.wt. bisphenolic compound or a reactional product of the bisphenolic compound with a monoglycidyl ether of the bisphenolic compound, (C) a urea-based epoxy resin curing agent, e.g. a compound expressed by the formula (X1 and X2 are H, CH3, Cl or Br) and (D) a heat-curing and microcapsular type latent curing agent capable of initiating the reaction at about 80 deg.C. Furthermore, the component (A) is preferably a mixture of a liquid bisphenolic type epoxy resin having 170-200 epoxy equiv. with a solid bisphenolic type epoxy resin having 400-4000 epoxy equiv.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53673

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	N H X			
C 0 8 J 5/24	C F C	7310-4F		
C 0 8 K 5/13				
5/21	N L B			
7/02	N L D			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-193712	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22) 出願日	平成5年(1993)8月4日	(72) 発明者	後藤 和也 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平5-137593	(72) 発明者	白石 義信 東京都中央区京橋二丁目3番19号 三菱レイヨン株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)6月8日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物およびプリプレグ

(57) 【要約】

【目的】 室温における安定性が実用上十分である20日以上を有し、かつ80℃で実用上十分な特性を有するまで硬化し、かつ、プリプレグ用マトリックス樹脂として用いた場合、複合材料が80℃の成形温度で汎用130℃硬化タイプ並の機械物性を有する樹脂組成物を提供する。

【構成】 (a) エポキシ樹脂：100重量部、(b) ビスフェノール化合物、またはビスフェノール化合物とビスフェノール化合物のモノグリシジルエーテルとの反応生成物：5～100重量部、(c) 尿素系エポキシ樹脂硬化剤、(d) 80℃付近から反応を始める加熱硬化タイプのマイクロカプセル型の潜在性硬化剤から成るエポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) エポキシ樹脂：100重量部

(b) ビスフェノール化合物、またはビスフェノール化合物とビスフェノール化合物のモノグリシジルエーテルとの反応生成物：5～100重量部

(c) 尿素系エポキシ樹脂硬化剤

(d) 80℃付近から反応を始める加熱硬化タイプのマイクロカプセル型の潜在性硬化剤から成るエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 エポキシ樹脂がエポキシ当量 170～200を有する液状ビスフェノール型エポキシ樹脂と、エポキシ当量 400～4000を有する固形ビスフェノール型エポキシ樹脂との混合物である請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 成分 (b) の硬化剤がビスフェノール A とビスフェノール A のモノグリシジルエーテルとの反応生成物である請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物を (e) 補強繊維に含浸して得られるプリプレグ。

【請求項 5】 成分 (e) の補強繊維として炭素繊維を用いる請求項 4 記載のプリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、比較的低温で硬化するエポキシ樹脂組成物およびこれらエポキシ樹脂組成物と補強用繊維とを組み合わせた繊維強化複合材料用プリプレグに関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は硬化後の樹脂の機械的特性、電気的特性に優れるため広い分野に用いられている。例えば、電子材料用封止剤、塗料・舗装材料、あるいは接着剤と多岐に渡っている。さらに近年、機械特性、耐熱性に優れることから複合材料用マトリックス樹脂として用いられるようになってきており、航空機用から釣竿、ゴルフクラブシャフト等の汎用用途まで広く用いられている。

【0003】この中で一般汎用用途に用いられるプリプレグ（マトリックス樹脂と補強繊維とを組み合わせた複合材料用前駆体）用マトリックス樹脂としては、硬化後の機械特性に優れることは勿論、プリプレグの室温における安定性、取扱性に優れることが要求される。また成形サイクルの短縮化、エネルギーコストの低減のため低温硬化、あるいは短時間硬化のマトリックス樹脂に対する要求が高まっている。これらに対して室温から 80～90℃の低温で硬化する樹脂は既にいくらか存在する。しかしこれらのほとんどは硬化直前に主剤と硬化剤とを混合する、いわゆるハンドレイアップ用の樹脂組成物であり、室温における安定性は悪く、その可使用時間は、分から時間のオーダーである。また混合直後の樹脂粘度が低く取扱性、作業環境とも悪い。これらの欠点

を改良した低温硬化し、かつ現行 130℃硬化マトリックス樹脂と同様にホットメルトフィルム法によるプリプレグ化が可能なマトリックス樹脂の出現は前記の問題をすべて解決するものとして大きな期待がかけられている。

【0004】これらの要求に対応しようとする手段として、特開昭 61-43616 号公報には、エポキシ樹脂と 2 塩基酸ジヒドラジド化合物、尿素化合物および融点が 50℃以上のアルコール系、フェノール系化合物との組み合わせが開示されている。これらのエポキシ樹脂化合物は 30℃での安定性は 14 日以上あるが、硬化温度が 90℃以下では硬化不良のため実用上用いることはできない。

【0005】また、特開平 1-129084 号公報にはエポキシ樹脂、ビスフェノール A とビスフェノール A のモノグリシジルエーテルとの反応生成物、および硬化剤兼硬化促進剤であるイミダゾール化合物から成る樹脂接着剤が開示されている。しかし、この樹脂組成物をマトリックス樹脂とする炭素繊維強化樹脂 (CFRP) 特性は一方方向 CFRP 0° 方向曲げ強度 $F S // = 1.27 \text{ GPa}$ 、 $I L S S = 76 \text{ MPa}$ と、現行 130℃硬化の汎用用途に用いられている CFRP 特性 $F S // = 1.76 \text{ GPa}$ 、 $I L S S = 98 \text{ GPa}$ と比較して極端に低い。また、この樹脂組成物は樹脂調製時に粘度上昇が大きく、ホットメルトフィルム化が困難である。

【0006】これら以外にも、P-ヒドロキシスチレンを用いた樹脂組成物（特公昭 32-18551 号、米国特許第 3、884、992 号）、あるいは三フッ化ホウ素錯体を用いた樹脂組成物（欧州特許公告第 165、230 号）等が報告されているが、いずれも室温における安定性が悪かったり、硬化に高温長時間を要したりして要求を十分に満足する樹脂組成物はなかった。

【0007】また最近ではエポキシ樹脂用の優れた潜在性硬化剤が市販されており、これらの潜在性硬化剤を利用すれば室温での安定性に優れ、かつ 80℃で硬化する一液性のエポキシ樹脂組成物を調製することは可能である。しかしこれらの樹脂組成物をプリプレグのマトリックス樹脂として用いる場合、単に一液であれば良いのではなくて、プリプレグとしての取扱性（タックやドレープ性）に優れることが重要であり、その取扱性を適正化する方法としては樹脂の粘度を調節する方法が一般的である。しかし 80℃付近の比較的低温域で硬化する材料の場合、単純に高分子量の固体エポキシ樹脂を導入する方法では、硬化温度でのエポキシ分子のモビリティの低下のため反応性が低下してしまい硬化不良を起こしてしまうことがある。

【0008】また十分な量の硬化剤を添加して硬化不良を起こさないようにしても、得られたプリプレグから成形された複合材料は、汎用 130℃硬化プリプレグから成形された複合材料に比べて、機械物性、特に 90° 方

向の強度や層間剪断強度が低く、構造材料として用いるには不安が大きかった。

【0009】

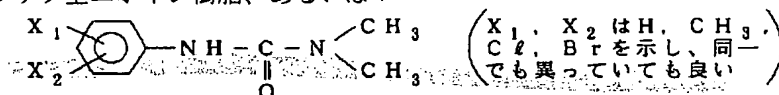
【発明が解決しようとする課題】本発明者は、室温における安定性が実用上十分である20日以上を有し、かつ80℃で実用上十分な特性を有するまで硬化し、かつ、プリプレグ用マトリックス樹脂として用いた場合、複合材料が80℃の成形温度で汎用130℃硬化タイプ並の機械物性を有する樹脂組成物の提供を課題とする。

【0010】

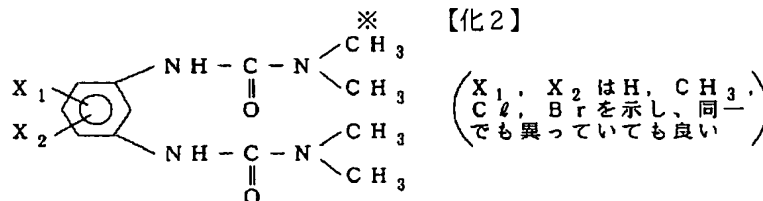
【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために以下の手段を採る。すなわち、本発明は、

(a) エポキシ樹脂：100重量部、(b) ビスフェノール化合物、またはビスフェノール化合物とビスフェノール化合物のモノグリシジルエーテルとの反応生成物：5～100重量部、(c) 尿素系エポキシ樹脂硬化剤、(d) 80℃付近から反応を始める加熱硬化タイプのマイクロカプセル型の潜在性硬化剤から成るエポキシ樹脂組成物、及び上記エポキシ樹脂組成物と強化繊維を組み合わせた繊維強化複合材料用プリプレグである。本発明樹脂組成物は、80℃で硬化可能であり、かつ25℃プリプレグライフが20日以上と十分な貯蔵安定性を有する。また得られるプリプレグを硬化したCFRPは現行130℃硬化汎用CFRPと同等の特性を有する。

【0011】本発明に用いられる(a)成分であるエポキシ樹脂は特に制限されるものではなく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、あるいは*



【0015】また、下記の一般式に示される化合物も好適に用いられる。



【0017】成分(c)の添加量に関しても特に制限はないが、少なすぎると成分(c)を添加する効果がみられず、多すぎるとライフに悪影響を与える。好ましい範囲としては2～20重量部である。

【0018】成分(d)のマイクロカプセル型潜在性硬化剤は、80℃付近で反応を開始するものでなければならず、その構成は反応性の高い硬化剤をコアとし、少なくともそのコアである硬化剤が反応するまではエポキシ樹脂と反応しない材料をシェルとしたものである。このようなマイクロカプセル型潜在性硬化剤のコア成分として使用できる硬化剤としては、アミン類、ポリアミド

* グリシジルアミン型エポキシ樹脂が挙げられる。このうち取扱い性、得られるCFRP特性あるいは経済性からバランスのとれたビスフェノールA型エポキシ樹脂の使用が好ましい。また取扱い性の点から液状エポキシ樹脂と固形状エポキシ樹脂を混合し使用上最適な粘度として用いること、あるいは前記エポキシ樹脂をゲル化しない範囲でアミン化合物等と反応させた生成物を用いることも本発明のより好ましい実施の態様である。

【0012】成分(b)であるあるビスフェノール化合物とはビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSを示し、これらを単独で用いても、混合して用いてもいずれでも可能である。またこれらビスフェノール化合物とビスフェノール化合物のモノグリシジルエーテルとの反応物を用いることがより好ましい。この反応生成物は容易に合成することが可能である。またダウ・ケミカル・カンパニーからDEH-85としてビスフェノールAとビスフェノールAモノグリシジルエーテルの反応物が市販されている。本発明ではこれら化合物を5～100重量部の範囲で用いる。5重量部を越える添加料では得られる硬化樹脂の伸びが低く得られるCFRP特性にも悪影響を与える。100重量部未満では樹脂組成物の低温での硬化性能が下がり好ましくない。

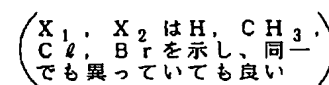
【0013】成分(c)の尿素系エポキシ樹脂硬化剤としては特に制限はないが、下記の一般式で示される化合物が好適に用いられる。

【0014】

【化1】

* 【0016】

【化2】



類、イミダゾール類、尿素類、ヒドラジド類等、あるいはこれらの化合物のエポキシアダクト等があり、特にイミダゾール類は硬化樹脂の耐熱性に優れるため好ましい。また、シェル成分としては高分子量のエポキシ樹脂やポリウレタン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ナイロン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等があげられる。このようなマイクロカプセル型の潜在性硬化剤として市販されているものでは、旭化成のノバキュアHX3721、HX3722、HX3871、HX3891等がある。

【0019】成分(d)の添加量としては特に制限はな

いが、2～30重量部が好適である。2重量部未満だと成分(d)を添加する効果が見られないことがあり、また30重量部を越えると得られる樹脂組成物の安定性が低下する場合がある。成分(d)が80℃付近で反応を開始するか否かは、例えば成分(d)をビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル社製E p 8 2 8等)に適量混ぜたものを試料とし、示差走査熱量分析(DSC)の80℃等温測定で反応発熱があるかどうかで判断する。

【0020】これら(b)～(d)で示される硬化剤は単独では既に使用されており、それなりの性能を有する樹脂組成物が得られている。しかし、本発明の目的とする低温で硬化して優れた硬化物物性を発揮し、しかも室温における貯蔵安定性に優れた樹脂組成物は得られていなかった。本発明のように、上記3つの硬化剤を用いることによりはじめてこれらの目的が達成できたのであり、またプリプレグ用樹脂として用いた場合、適度なタック・ドレープ性を発揮することができるのである。かかる硬化剤および硬化促進剤の選択及び組み合わせが本発明の骨子である。

【0021】また本発明の樹脂組成物には成形時の流れ性、タック等を改良するために、硬化性、保存安定性に影響を与えない程度に熱可塑性樹脂を添加してもかまわない。添加形態も溶解、分散のいずれでも良い。このような熱可塑性樹脂としては例えばポリビニルホルマール、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリアミド、ポリパラバン酸、フェノキシ樹脂等があげられる。

【0022】以上説明した本発明の樹脂組成物と組み合わせで繊維強化複合材料用プリプレグを得るための補強用繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維等が挙げられるが、特に制限されるものではない。本発明のエポキシ樹脂組成物は前述のごとく優れた安定性を有するため樹脂を加熱して離型紙上に樹脂の薄膜を形成する、いわゆるホットメルトフィルムが安定に調整可能である。このため従来の低温硬化樹脂では不可能であったホットメルト法によるプリプレグの製造が可能となる。このことはこれまでの低温硬化樹脂において一般的であったハンドレイアップ法、あるいは溶剤を用いるラッカー法によらないプリプレグの製造が可能となり、経済的にも作業環境的にも非常に有利となる。

【0023】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。実施例中の化合物の略号、及び試験法は以下の通りである。なお、硬化成形条件は特別な記述がない限りすべて80℃×5時間とした。

E p 8 2 8 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル社製)

E p 1 0 0 1 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル社製)

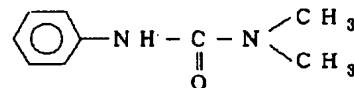
DEH-85 : ビスフェノールA変性硬化剤(ダウケミカル社製)

DCMU : 3, 4-ジクロルフェニル-N, N-ジメチル尿素

オミキュア94 : 3-フェニル-1, 1ジメチルウレア(ACI Japan社製)

【0024】

【化3】

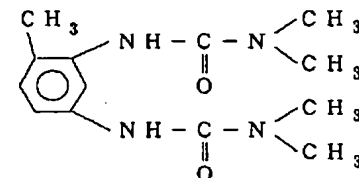


【0025】オミキュア24 : 1, 1'-4(メチル-m-フェニレン)ビス(3, 3'ジメチルウレア)

(ACI Japan社製)

【0026】

【化4】



【0027】HX3722 : マイクロカプセル型潜在性硬化剤(旭化成社製)

m-PDA : メターフェニレンジアミン

XDA : キシレンジアミン

PA : 無水フタル酸

PMMA : ポリメタクリル酸メチル

【0028】<硬化樹脂曲げ試験(3点曲げ)>

装置 : オリエンテック製 テンシロン

サンプル形状、L/D (=支点間距離/厚み)

: 樹脂板 長さ60mm, 幅8mm, 厚さ2mm, L/D=16

: CFRP 0° 長さ120mm, 幅10mm, 厚さ2mm, L/D=40

: CFRP 90° 長さ60mm, 幅10mm, 厚さ2mm, L/D=16

ILSS 長さ30mm, 幅10mm, 厚さ4mm, L/D=4

圧子先端半径 : 3.2mm

CROSS HEAD SPEED : 2mm/min

【0029】<硬化樹脂粘弾性特性>

装置 : レオメトリックス製 RDA-700

サンプル形状 : 長さ60mm, 幅12mm, 厚さ2mm

昇温条件 : 1℃/min

変形速度 : 6.28 rad/sec (= 1 Hz)

【0030】<硬化発熱測定>

装置 : デュボン製 910-DSC

測定条件 : 等温測定

【0031】[予備調製1] コア成分としてm-PDAを用い、PMMAをシェル成分としてマイクロカプセル

10

20

30

40

50

化した。このマイクロカプセル型硬化剤をd-1とする。

【0032】〔予備反応2〕コア成分としてXDAを用い、PMMAをシェル成分としてマイクロカプセル化した。このマイクロカプセル型硬化剤をd-2とする。

【0033】〔予備反応3〕コア成分としてPAを用い、PMMAをシェル成分としてマイクロカプセル化した。このマイクロカプセル型硬化剤をd-3とする。

【0034】〔実施例1〕エポキシ樹脂Ep1001：30重量部、Ep828：70重量部、及びフェノール系硬化剤DEH-85：60重量部を、90℃に加熱したニーダーに投入して均一に混合した。ニーダー加熱温度を55℃に冷却、樹脂温度も低下したことを確認した*

* 後、オミキュア94を10重量部、HX3722を5重量部添加して混合し均一な樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を厚さ2mmのテフロン板をスペーサーとするガラスセルの間に流し込んで表1に示す硬化条件で成形し、透明な硬化樹脂を得た。この樹脂板を用いて曲げ試験、粘弾性測定を実施した。結果を併せて表1に示す。また、HX3722の80℃での硬化性を確認するため、Ep828：100重量部に対して30重量部の組成物を調製し、80℃での硬化発熱を測定したところ、硬化発熱がみられHX3722が80℃で硬化することを確認した。

【0035】

【表1】

硬化条件 ℃×hr	PS (kg/mm ²)	PM (kg/mm ²)	ϵ (%)	$\tan \delta_{\max}$ (℃)
70×8	16.0	370	9.8	110
80×5	16.0	367	10.3	112
90×2	16.5	366	11.5	115
100×1	16.0	365	10.2	117
120×0.5	15.8	360	10.5	117

【0036】〔実施例2〕実施例1で得られた樹脂組成物（硬化前）と炭素繊維（三菱レイヨン社製 パイロフィルTR-40）とから一方向プリプレグをホットメルト法で製造した。フィルム化温度は50℃、炭素繊維への含浸は70℃で実施した。このプリプレグは適当なタックとドレープ性を有しており、25℃で1か月保管した後もタックやドレープ性に変化は少なく、良好な貯蔵安定性を有していた。なお、タック及びドレープ性の評価は、直径8mmの鉛筆にプリプレグを巻き付け、プリプレグの割れや巻き戻りが起こらないことを確認し、良

否の判定を行った。このプリプレグを一方向に約2mm厚に積層し、真空成形により成形した。得られた一方向CFRPのVf（CFの体積含有率）=60%であり、0°、90°の曲げ、ILSS試験を実施した結果、0°方向：FS// = 184 kg/mm²、90°方向：FS⊥ = 10.4 kg/mm²、ILSS = 8.9 kg/mm²であった。

【0037】

【表2】

	DEH-85量	樹脂特性			CFRP特性		
	(重量部)	FS (kg/mm ²)	FM (kg/mm ²)	ϵ (%)	FS// (kg/mm ²)	FS \perp (kg/mm ²)	ILSS (kg/mm ²)
比 1-1	3	8.0	382	2.1	145	6.2	7.8
実 3-1	5	15.0	375	5.9	169	9.8	8.3
2	10	15.5	368	8.9	173	10.1	9.0
3	30	16.2	362	9.5	171	10.5	9.2
4	50	16.5	355	10.3	179	11.0	9.5
5	80	17.0	360	10.0	182	10.7	8.9
6	100	16.3	370	9.5	179	10.4	8.8
比 1-2	120	硬化不十分			—		

(註) 実：実施例を示す。 比：比較例を示す。

【0038】[実施例3、比較例1] DEH-85量を表2の如く変えた以外は実施例1、及び2と同様にして樹脂組成物を調製、硬化して硬化樹脂、及び一方向CFRPを作成した。樹脂及びCFRPの機械特性を評価し、得られた結果を表2に併せて示した。

【0039】[実施例4、5] 実施例1、及び2の成分(c)の、オミキュア94：10重量部を、DCMU：10重量部（実施例4）、およびオミキュア24：10重量部（実施例5）に変えた以外は実施例1、及び2と同様にして樹脂組成物を調製、硬化して、硬化樹脂、及び一方向CFRPを形成した。得られた結果を表3に示した。

【0040】[実施例6、7、比較例2] 実施例1、及*

*び2の成分(d)のHX3722：5重量部を予備反応1～3でそれぞれ得られたd-1（実施例6）、d-2（実施例7）、d-3（比較例2）：各5重量部に変えた以外は実施例1、及び2と同様にして樹脂組成物を調製、硬化して、硬化樹脂、及び一方向CFRPを形成した。得られた結果を表3に示した。また、d-1、d-2、d-3それぞれの80℃での硬化性を確認するため、Ep828：100重量部に対して30重量部の組成物をそれぞれ調製し、80℃での硬化発熱を測定したところ、d-1、d-2は80℃で硬化したがd-3は硬化しなかった。

【0041】

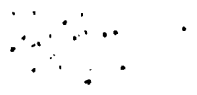
【表3】

	樹脂特性			Vf (%)	CFRP特性			プリプレグライフ [30℃] (日)
	FS (kg/mm ²)	FM (kg/mm ²)	ϵ (%)		FS// (kg/mm ²)	FS \perp (kg/mm ²)	ILSS (kg/mm ²)	
実-4	15.9	359	10.2	60	184	10.4	8.9	20以上
5	16.2	365	10.5	60	185	10.8	9.2	20以上
6	16.5	383	8.9	60	180	9.5	8.5	20以上
7	16.1	362	10.0	60	183	10.2	9.1	20以上
比-2	硬化不十分							20以上

【0042】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物を用いると、80℃で実用上十分な程度に硬化する。また本発明の樹脂を用いたホットメルトフィルム法によるCFRP用プリプレグは室温で20日以上という実用上十分な安定性、並びに適度なタック・ドレープ性を有しており、得られるCFRPの機械物性も現行130℃硬化品と同等の性能を

示す。更に、本発明の樹脂組成物は、生産上、経済上、あるいは近年特に問題となっている作業環境の問題においても従来の低温硬化エポキシ樹脂組成物に比べて大きな特徴を有している。このためこれまで硬化条件、プリプレグの室温安定性、あるいは作業環境上使用されていなかった分野への用途が期待される。



(7)

特開平 7-53673

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 63/00

識別記号
N K Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所